

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-167286

(43)Date of publication of application : 19.07.1991

(51)Int.Cl.

C09K 3/10
// C08G 18/10

(21)Application number : 01-308244

(71)Applicant : SUNSTAR ENG INC

(22)Date of filing : 28.11.1989

(72)Inventor : ITOU MASAHIRO
HAYASHI YUKIO

(54) MOISTURE-CURING SEALING MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a one-pack moisture-curing sealing material which can exhibits excellent adhesiveness even when the open time is long and which does not require priming by mixing two specified urethane prepolymers at a specified ratio.

CONSTITUTION: A moisture-curing sealing material composition which comprises a prepolymer mixture comprising a urethane prepolymer (A) obtained by reacting a polyalkylene ether triol having a molecular weight of 4,000 to 8,000 with an excess of diphenylmethane-4,4'-diisocyanate and a urethane prepolymer (B) obtained by reacting a polyalkylene ether diol or polyalkylene ether triol having a molecular weight of 2,000 to 6,000 with an excess of tolylene diisocyanate at a weight ratio of A to B of (95:5) to (70:30).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

DERWENT-ACC-NO: 1991-256736

DERWENT-WEEK: 199601

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Moisture-curable sealing material compsn. -
obtd. by
reacting poly:alkylene ether tri:ol(s) with
di:phenylmethane 4,4'-di:isocyanate and
urethane
prepolymer

PATENT-ASSIGNEE: SUNSTAR GIKEN KK[SUNZ]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0308244 (November 28, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 03167286 A	July 19, 1991	N/A
000 N/A		
JP 95110933 B2	November 29, 1995	N/A
005 C09K 003/10		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 03167286A	N/A	1989JP-0308244
November 28, 1989		
JP 95110933B2	N/A	1989JP-0308244
November 28, 1989		
JP 95110933B2	Based on	JP 3167286
N/A		

INT-CL (IPC): C08G018/10, C09K003/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03167286A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. contains a prepolymer mixt. of an urethane prepolymer (A)
obtd. by
reacting a polyalkylene ether triol(s) with a mol.wt. of 4000-8000
and an
excess wt. of diphenylmethane 4,4'-diisocyanate and an urethane
prepolymer (B)
obtd. by reacting a polyalkylene ether diol with a mol.wt. of 2000-

6000 or a
polyalkylene ether triol with a mol.wt. of 2000-6000 and an excess
amt. of
toluene diisocyanate. Mixing wt. ratio is (A):(B)=95:5-70:30.

USE/ADVANTAGE - Compsn. provides one pack moisture-curable sealing
material
compsns. with rapid cure, a low viscosity, good delivery properties,
storage
stability and adhesion against the painted surface and plastics even
after
above 10 minutes of opening without foaming at a high temp. capable
of omitting
primer treatment.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MOIST CURE SEAL MATERIAL COMPOSITION OBTAIN REACT POLY
ALKYLENE

ETHER TRI OL DI PHENYLMETHANE DI ISOCYANATE URETHANE
PREPOLYMER

DERWENT-CLASS: A25 A93 L02

CPI-CODES: A05-G03; A08-D; A12-R08; L02-D14M;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0415U; 0738U ; 0981U ; 1278U ;
1740U ; 5085U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0013 0037 0218 0224 0060 0151 0231 1297 3186 3185
1594 1608
1762 1766 2020 2041 2064 2148 2152 2155 2198 2217 2218 2232 2300 2493
2511 2556
2564 2572 2585 2622 2635 3252 2686 2726
Multipunch Codes: 014 028 038 04- 040 06- 075 08& 15& 15- 150 165 17&
18- 198
200 209 210 231 240 262 292 307 308 310 315 333 336 341 344 346 357
359 44& 443
473 475 477 48- 50& 51& 51- 512 532 536 54& 551 560 561 567 573 575
583 589 597
600 609 689 720 721 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-111408

⑫ 公開特許公報(A)

平3-167286

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月19日

C 09 K 3/10
// C 08 G 18/10D 7043-4H
NFT 7602-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑬ 発明の名称 湿気硬化性シーリング材組成物

⑯ 特 願 平1-308244

⑰ 出 願 平1(1989)11月28日

⑱ 発 明 者 伊 藤 正 比 呂 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内
 ⑲ 発 明 者 林 幸 雄 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内
 ⑳ 出 願 人 サンスター技研株式会社 大阪府高槻市明田町7番1号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

湿気硬化性シーリング材組成物

2. 特許請求の範囲

1. 分子量4000～8000のポリアルキレンエーテルトリオールと過剰量のジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートを反応させて得られるウレタンプレポリマー(A)、および

分子量2000～6000のポリアルキレンエーテルジオールまたはポリアルキレンエーテルトリオールと過剰量のトリレンジイソシアネートを反応させて得られるウレタンプレポリマー(B)からなる混合プレポリマーを含有する湿気硬化性シーリング材組成物において、上記ウレタンプレポリマー(A)とウレタンプレポリマー(B)の混合重量比が95:5～70:30であることを特徴とする湿気硬化性シーリング材組成物。

2. ウレタンプレポリマー(A)、(B)におけるポリアルキレンエーテルトリオールまたはポリアルキレンエーテルジオールが、エチレンオキシド

ド付加モル数20モル%以下のポリプロピレンエーテルトリオールまたはポリプロピレンエーテルジオールである請求項第1項記載の湿気硬化性シーリング材組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は湿気硬化性シーリング材組成物、更に詳しくは、1液型湿気硬化性たとえば自動車車体のシールに適用でき、特に塗装面あるいはプラスチックに対し10分以上のオープンタイムを採用しても、十分優れた接着性を発揮でき、これによってプライマー処理を要しないウレタン系のシーリング材組成物に関する。

従来技術と発明が解決しようとする課題

1液型ウレタン系の湿気硬化性ウレタンシーリング材組成物は該組成物中のイソシアネート基と空気中の水分(湿気)との反応によって硬化するシーリング材組成物で、優れた性能を有している。

しかし、該シーリング材組成物の硬化の際しては、イソシアネート基と水分との反応によって炭

酸ガスが発生し、特に、硬化速度の速い1液型湿気硬化性ウレタン系シーリング材組成物においては組成物の内部あるいは組成物と被着体の界面付近で炭酸ガスの気泡が発生しやすく、シール効果や強度、被着体との接着性に悪影響を及ぼし、高温、多湿になるほどこの傾向が強いという欠点があり、かかる欠点のないシーリング材組成物の開発が望まれている。

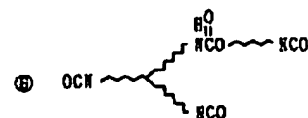
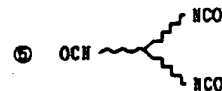
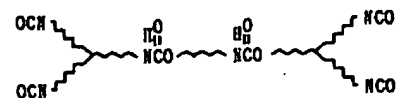
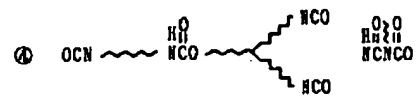
例えば、自動車の風防ガラスを接着シーリング工法によって車体へ取り付けの際に1液型湿気硬化性ウレタン系シーリング材組成物を用いることが提案されているが、一般に、自動車生産工場では流れ作業が採用されており、風防ガラス取付後の各工程への移動による車体の歪、振動、ドア開閉による空気圧の衝撃、水もれ検査のためのシャワー試験等に耐え、良好なシール効果や強力な接着を達成するには硬化速度の速い、高温多湿下でも発泡しない1液型湿気硬化性ウレタン系シーリング材組成物が要求される。

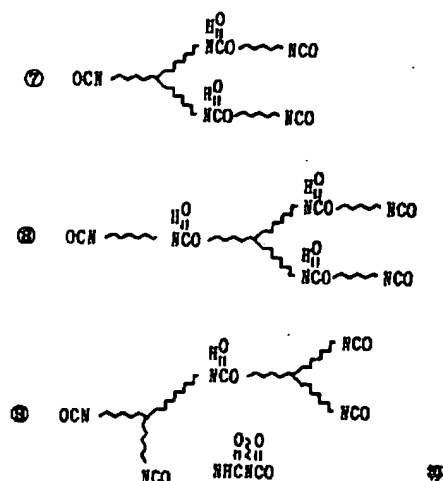
ところで、かかる要求に適合するシーリング材

組成物として、たとえば、分子量5000～8000のポリアルキレンエーテルトリオールと過剰量の芳香族ジイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタンプレポリマーを含有する湿気硬化性シーリング材組成物が既に知られている(特公昭63-8155号公報参照)。このシーリング材組成物は、速硬化性で高温多湿下でも発泡がなく、良好な作業性、貯蔵安定性を具備し、極めて有用ではあるが、塗面に対する接着性において、オープンタイム(すなわち、シーリング材を塗布後、貼り合わせるまでの時間)が長いと(一般に5分以上)、接着力が不足する傾向にあり、このためプライマー処理が必要であった。

また特開昭59-78227号公報には、特に粘度調整や貯蔵安定性を考慮したシーリング材組成物として、分子量5000～7000のポリアルキレンエーテルトリオールおよび分子量1000～4000のポリアルキレンエーテルジオールの混合ポリオールと過剰量のトリレンジイソシアネートを反応して得られるウレタンプレポリマー

(X)、および上記混合ポリオールと過剰量のジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートを反応して得られるウレタンプレポリマー(Y)からなる混合プレポリマーを含有する湿気硬化性シーリング材組成物が記載されている。このシーリング材組成物も、先の要求に満足しうるものではあるが、その主要成分である2種のウレタンプレポリマー(X)、(Y)はいずれも、ポリアルキレンエーテルトリオールとポリアルキレンエーテルジオールの混合ポリオールに特定ジイソシアネート化合物を反応させたものであり、この反応に際して種々の生成物、たとえば模式的に示すと、





で示されるような構造を持った生成物の可能性が考えられ、これに起因して物性面でのバラツキが推察される。

そこで、本発明者らは、かかる公知組成物の問題点を勘案してこれを解消すべき鋭意検討を進めたところ、特定のトリオール成分またはジオール成分とジイソシアネート成分の反応によって得られる2種のウレタンプレポリマーを組合せること

本発明におけるウレタンプレポリマー(A)は、ポリアルキレンエーテルトリオールに過剰量のMDIを、たとえばNCO/OHのモル比が1.5~2.5となるように反応させることにより製造され、通常その遊離NCO含量が1.5~2.5重量%に設定されている。反応に際しては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、第一錫オクテート、オクテン酸鉛、第三級アミンなどの反応促進用触媒(添加量0.1~0.5重量%)を用いてもよい。

また、得られるウレタンプレポリマーはそのまま使用に供してもよいが、遊離NCOとウレタン結合の架橋反応(アロファネート結合生成反応)および遊離NCO同士の反応(多量化反応)を抑制し、貯蔵安定性を向上させるため、残留する遊離NCOを活性メチレン基含有化合物でブロックして用いてもよい。かかる活性メチレン基含有化合物としてはジメチルマロネート、ジエチルマロネート、メチルエチルマロネートなどのジアルキルマロネート、メチルアセトアセテート、エチルアセトア

により、所期要求を満たしかつ上記オープンタイムによる接着低下や物性バラツキの問題点を解消した温気硬化性シーリング材組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

発明の構成と効果

すなわち、本発明は、分子量4000～8000のポリアルキレンエーテルトリオールと過剰量のジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(以下、MDIと称す)を反応させて得られるウレタンプレポリマー(A)、および分子量2000～6000のポリアルキレンエーテルジオールまたはポリアルキレンエーテルトリオールと過剰量のトリレンジイソシアネート(以下、TDIと称す)を反応させて得られるウレタンプレポリマー(B)からなる混合プレポリマーを含有する湿気硬化性シーリング材組成物において、上記ウレタンプレポリマー(A)とウレタンプレポリマー(B)の混合重量比が95:5～70:30であることを特徴とする湿気硬化性シーリング材組成物を提供するものである。

セチートなどのアセト酢酸アルキルエステルなどが挙げられる。

上記ポリアルキレンエーテルトリオールとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドとグリセリン、トリメチロールプロパンなどの活性水素化合物の付加重合によって製造され、分子量4000~8000、好ましくは5000~7000のものを使用する。分子量が4000未満であると、物性面でモジュラスが上がり、適当な伸びが得ず、また8000を越えると、ポリオールの不飽和度が上がり、モノオールなどの不純物がふえ(平均官能基数が減少)、所望のプレポリマーが得られない。かかるトリオールとして、エチレンオキシド(以下、EOと称す)付加モル数が20モル%以下のポリプロピレンエーテルトリオールが好ましく、ここでEO付加モル数が20モル%を越えると、接着性や硬化速度の向上が見られるが、発泡の問題が新たに発生する傾向にある。

本発明におけるウレタンプレポリマー(B)は、

ポリアルキレンエーテルトリオールまたはポリアルキレンエーテルジオールと過剰量のTDIの、上記ウレタンプレポリマー(A)の場合と同様、要すれば反応促進用触媒の存在下、NCO/OHのモル比1.5~2.5での反応により製造され、かつNCO含量1.5~2.5重量%に設定されている。使用に際しては、上述と同様、活性メチレン基含有化合物でブロックしておいてもよい。

上記ポリアルキレンエーテルトリオールまたはポリアルキレンエーテルジオールとしては、分子量2000~6000、好ましくは3000~6000のものを使用する。分子量が2000未満であると、要求する伸びが得られず、また6000を越えると、伸びが著しく大きくなり、それに伴い所望の強度を満足しない傾向となる。かかるトリオールまたはジオールとして、EO付加モル数が20モル%以下のポリプロピレンエーテルトリオールまたはジオールが好ましい。

なお、ここでトリオールまたはジオールを用いた二通りのウレタンプレポリマー(B)が示される

ステル類、部分水素添加ターフェニル、アルキル多環芳香族炭化水素類、塩素化パラフィン類、あるいはこれらの混合物など)、溶剤(トルエン、キシレンなどの芳香族溶剤、エステル類、ケトン類、エーテル類など)、硬化促進用触媒(N-アルキルベンジルアミン、N-アルキルモルホリン、N-アルキル脂肪族ポリアミン、N-アルキルピペラジン、トリエチレンジアミン、1,8-ビアザシクロ[5.4.0]ウンデセン-7およびその誘導体などのような3級アミンおよびその他の含窒素化合物、亜鉛、錫、鉛、ビスマス、コバルト、マンガ、鉄、水銀などの重金属のナフテン酸あるいはオクテン酸塩、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエートなどの重金属有機化合物など、添加量0.1~1.0重量%)等を適量配合してもよい。

以上の構成から成る本発明組成物は、硬化速度が速く、高温多湿下でも発泡がなく、かつ低粘度を呈し吐出性および貯蔵安定性が良好であり、特に塗面あるいはプラスチックに対して、10分以

が、これらはそれぞれ単独または併用して使用してもよい。

本発明に係る湿気硬化性シーリング材組成物は、上記ウレタンプレポリマー(A)およびウレタンプレポリマー(B)の混合プレポリマーを含有することで構成される。ウレタンプレポリマー(A)とウレタンプレポリマー(B)の混合割合は、重量比で95:5~70:30、好ましくは90:10~80:20の範囲で選定する。ウレタンプレポリマー(A)の比率が70より少ないと、硬化速度が低下し、また95より多いと、接着性が不足する。

なお、必要に応じて、NCOに対して不活性な、充填剤(ファーンズブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック、炭酸カルシウム、焼成カオリン、クレイ、タルクあるいはこれらの混合物など)、可塑剤(ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジノニルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジエチレングリコールジベンゾエート、エチレングリコールモノブチルエーテルベンゾエートなどの安息香酸エ

上もの長いオープンタイムを採用しても優れた接着性を発揮することができ、これによってプライマー処理が省略される。

次に製造例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

製造例1(トリオール/MDI)

分子量700.0のポリオキシプロピレンエチレントリオール(EOモル数15モル%)3000gを窒素置換された反応槽に投入し、真空下(10mmHg以下、以下同様)で減圧乾燥を行い、内容物の含水率0.05%(重量%)以下を確認してから、これにMDI(370g)を投入し、温度を80±5℃に調整しながら真空下で30分攪拌する。30分後窒素ガスで常圧に戻した後、ジブチル錫ジラウレート(1g)の1%トルエン溶液を加え、再び真空下で4時間反応(80±5℃)させる。反応後冷却して、遊離NCO含量2.2%、粘度45000cps/20℃のウレタンプレポリマーを得る。

製造例2(トリオール+ジオール/MDI)

分子量7000のポリオキシプロピレンエチレントリオール(EOモル数15モル%)2000gを窒素置換された反応槽に投入し、さらに分子量3000のポリオキシプロピレンジオール(EOモル数0モル%)1000gを投入した後、次いで製造例1と同様な操作でMDI(429g)を反応させて、遊離NCO含量2.3%、粘度5500cps/20℃のウレタンプレポリマーを得る。

製造例3(トリオール/TDI)

分子量5000のポリオキシプロピレントリオール(EOモル数10モル%)3000gを窒素置換された反応槽に投入した後、次いで製造例1と同様な操作でTDI(2.4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの混合物、以下同様、293g)を反応させて、遊離NCO含量2.1%、粘度11000cps/20℃のウレタンプレポリマーを得る。

製造例4(ジオール/TDI)

分子量3000のポリオキシプロピレンジオール(EOモル数0モル%)3000gを窒素置換さ

れた反応槽に投入した後、次いで製造例1と同様な操作でTDI(298g)を反応させて、遊離NCO含量2.0%、粘度15000cps/20℃のウレタンプレポリマーを得る。

製造例5(トリオール+ジオール/TDI)

分子量5000のポリオキシプロピレントリオール(EOモル数10モル%)2000gと分子量3000のポリオキシプロピレンジオール(EOモル数0モル%)1000gを窒素置換された反応槽に投入した後、次いで製造例1と同様な操作でTDI(316g)を反応させて、遊離NCO含量2.3%、粘度16000cps/20℃のウレタンプレポリマーを得る。

実施例1~4および比較例1~7

製造例1~5で得たウレタンプレポリマーを用い、これらを下記表1に示す重量部数で混合したもの450gを窒素置換された攪拌釜に投入し、次いで脱水処理したジ-2-エチルヘキシルフタレート300gを投入する。窒素雰囲気下で攪拌して両成分を相溶せしめ、次いで乾燥したカーギ

ンブラック550gと乾燥された炭酸カルシウム300gを徐々に投入する。投入終了後、真空下(10mmHg以下)で30分間脱泡攪拌した後、粘度調整用のキシレン80gと硬化促進用触媒のジブチル錫ジラウレート0.5gを投入し、10分間真空攪拌した後、得られるシーリング材組成物を密封したアルミカートリッジに取り出す。これらのシーリング材組成物の性能を表1に示す。

表 1

	製造例	出 量									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
製造例1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	1	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
外 部	黒色ベニスト	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
粘度(MCM)	75	73	78	74	85	88	71	68	73	69	71
硬化速度(分)	43	47	44	47	40	41	58	59	60	58	61
オーブタイム(分)	10	11	10	10	6	6	14	15	14	13	14
伸び(%)	525	550	575	600	500	525	525	650	575	650	650
引張り強さ(10/cp*)	80.5	82.5	59.5	61.5	62	60	40.4	41.8	45.3	48.5	41.5
硬さ	52	53	54	51	54	55	50	44	49	49	44
貯蔵安定性	良好	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

注) 試験方法は次の通りである。

(1) 外観: 目視

(2) 粘度: マクマイケル粘度計を用い、25℃で測定

(3) 硬化速度: 20℃、相対湿度65%におけるタックフリータイム

(4) オープンタイム: 35℃、相対湿度95%雰囲気下で良好な塗面接着性が発現するオープンタイムの限界時間(分)

(5) 伸び、引張り強さおよび硬さ: 20℃、相対湿度65%の条件下、7日硬化後、JIS K-6301に従って測定

(6) 貯蔵安定性: 密封条件下、40℃で30日間保存後の状態を観察

表1の結果より、実施例1~4のシーリング材組成物はいずれの試験項目にも良好であったが、比較例1,2ではオープンタイムが早すぎ、また比較例3~7では硬化速度が遅く、かつ引張り強さの低下が認められる。